

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.⁶

C08F120/06

C08F 2/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98122224.2

[43]公开日 1999年9月15日

[11]公开号 CN 1228441A

[22]申请日 98.11.26 [21]申请号 98122224.2
[71]申请人 中国科学院广州化学研究所
地址 510650 广东省广州市五山 1122 信箱
[72]发明人 陈鸣才 张秀菊 胡红旗 廖兵

[74]专利代理机构 中国科学院广州专利事务所
代理人 李继兰

权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在超临界二氧化碳介质中制备聚丙烯酸的方法

[57]摘要

本发明涉及用氧化还原引发体系,在超临界 CO₂ 介质中制备聚丙烯酸的方法。

现有技术中,制备聚丙烯酸分子量不高,且提纯工作较烦琐。

本发明提供的氧化还原引发体系,采用氧化还原引发剂和超临界流体萃取技术提纯,从而得到高分子量高纯度的聚丙烯酸,反应产物的含量由 80% 提高到 99.2%,粘均分子量可达到 150 万左右,且 CO₂ 可在密闭管路中循环使用。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种在超临界流体介质中制备高分子量高纯度聚丙烯酸的方法, 该方法是将丙烯酸和引发剂加入有超临界 CO_2 介质存在的高压釜中进行聚合, 其特征在于采用氧化还原引发体系, 单体丙烯酸的浓度为 10-30%, 引发剂的浓度均为单体的 0.2-1%, 聚合反应 8-10 小时, 得到高分子量的聚丙烯酸粉末, 再用超临界流体萃取技术抽提未反应完全的小分子单体, 从而进一步得到高纯度的聚丙烯酸。
2. 根据权利要求 1 中所述的方法, 其特征在于所述的氧化还原体系为水溶性氧化还原引发体系 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaHSO_3 或油溶性氧化剂—水溶性还原剂引发体系 BPO 和 NaHSO_3 。
3. 根据权利要求 1 中所述的方法, 其特征在于所述的氧化还原引发剂, 氧化剂和还原剂的摩尔比范围为 1:0.6 — 1:1.3。
4. 根据权利要求 1 中所述的方法, 其特征在于所述的氧化还原引发体系聚合反应中 CO_2 介质温度为 40-60 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 9-20MPa。
5. 根据权利要求 1 中所述的方法, 其特征在于所述的用超临界流体萃取技术抽提小分子单体, 高压釜温度为 40-100 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 10-20MPa, 解析器温度为 50-70 $^{\circ}\text{C}$, 流过湿式流量计的 CO_2 流量为 10-80 升 (常压状态)。

说明书

在超临界二氧化碳介质中制备聚丙烯酸的方法

本发明涉及用氧化—还原引发体系在超临界 CO_2 介质中制备高分子量的聚丙烯酸以及用超临界流体萃取技术提高聚丙烯酸的纯度。

用丙烯酸生产的聚丙烯酸和丙烯酸共聚物传统的用途是作为分散剂、絮凝剂和增稠剂等水处理剂。70 年代后期，聚丙烯酸和丙烯酸共聚物出现了两个崭新的应用市场—高吸水树脂和助洗涤剂。当聚丙烯酸分子量太低时，聚丙烯酸分子链相对较短，这势必会影响聚丙烯酸作为高吸水树脂和絮凝剂等的效果。目前文献报道在超临界 CO_2 介质中制备聚丙烯酸均采用 AIBN (偶氮二异丁腈) 作为引发剂，得到的聚丙烯酸的分子量最高也只有十几万 (参考文献为: T.J.Romack, E.E.Maury and J.M.Desimone *Macromolecules* 1995, 8:912-915)。此外，如果聚丙烯酸用于日化、食品等行业，则要求纯度很高。用反相悬浮聚合法和水溶液聚合法等传统方法制备聚丙烯酸，反应结束后需要干燥除水，耗能很大，同时去除有机溶剂、表面活性剂和残余单体等小分子物质也是一项烦琐的工作。

本发明使用水溶性氧化—还原引发体系 and 油溶性氧化剂—水溶性还原剂引发体系，分别制得粘均分子量约为 123 万和 150 万的聚丙烯酸，并且产物的水溶性很好。反应结束后无须干燥就可得到固体状态的白色粉末，同时使用超临界萃取技术，可使反应产物的含量由 80% 提高到 99.2% 左右。并且 CO_2 可以在密闭管路中循环使用。

本发明提供一种在超临界流体介质中制备高分子量高纯度聚丙烯酸的方法，该方法是将丙烯酸和引发剂加入有超临界 CO_2 介质存在的高压釜中进行聚合，其特征在于采用氧化还原引发体系，单体丙烯酸的浓度为 10-30%，引发剂的浓度均为单体的 0.2-1%，聚合反应 8-10 小时，得到高分子量的聚丙烯酸粉末，再用超临界流体萃取技术抽提未反应完全的小分子单体，从而进一步得到高纯度的聚丙烯酸。

本发明所述方法的过程包括：首先将丙烯酸和引发剂加入高压釜，所用引发体系为氧化还原引发体系，主要有以下两种：水溶性氧化还原引发体系 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaHSO_3 及油溶性氧化剂—水溶性还原剂引发体系 BPO 和 NaHSO_3 ，引发剂的浓度均为单体的 0.2-1%，其

中氧化剂和还原剂的摩尔比范围为 1:0.6 — 1:1.3。单体丙烯酸的浓度为 10-30%，然后密闭吹氮气 10 分钟，排除残留在釜内的氧气，将钢瓶中 CO_2 充入反应釜，加热到 35 $^{\circ}\text{C}$ 时再开启高压泵使釜内 CO_2 升压到超临界状态，使单体充分溶解，最后保持压力为 9-20MPa，温度为 40-50 $^{\circ}\text{C}$ ，搅拌反应 8-10 小时，等反应结束后打开出气阀，使用高压泵使釜内压力保持 10-20MPa，高压釜的温度保持在 40-100 $^{\circ}\text{C}$ ，解析器温度为 50-70 $^{\circ}\text{C}$ ，缓慢解析，使流过湿式流量计的 CO_2 流量为 10-80 升（常压状态），解析完后关闭解析阀，一边降温，一边缓慢减压放出 CO_2 ，即可得到高分子量高纯度的聚丙烯酸白色粉末。

实例 1：在 100 毫升高压釜中加入 10 毫升丙烯酸和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8:\text{NaHSO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 1:1.3:151 的溶液 0.1 毫升，密闭并吹氮气 10 分钟排除氧气。升温并用高压泵充入 CO_2 使达到 50 $^{\circ}\text{C}$ ，14MPa，搅拌反应 8 小时，最后降温减压得到白色湿润块状物，用粘度法测得粘均分子量约为 123 万。

实例 2：在 100 毫升高压釜中加入 10 毫升丙烯酸、25 毫克 BPO 和 12 毫克 NaHSO_3 （摩尔比为 1:1.1），密闭并吹氮气 10 分钟排除氧气。升温并用高压泵充入 CO_2 使达到 50 $^{\circ}\text{C}$ 、9MPa，搅拌反应 8 小时，最后降温减压得到白色湿润块状物，用粘度法测得粘均分子量约为 150 万。

实例 3：100 毫升高压釜中加入 20 毫升丙烯酸和 50 毫克 BPO 和 24 毫克 NaHSO_3 （摩尔比为 1:1.1），密闭并吹氮气 10 分钟排除残留在釜内的氧气，升温并充入 CO_2 ，等温度升到 65 $^{\circ}\text{C}$ ，压力达到 14MPa 后，搅拌反应 10 小时，打开出气阀，用高压泵注入 CO_2 ，保持压力为 11MPa，解析器温度为 55 $^{\circ}\text{C}$ ，高压釜温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ ，缓慢解析使通过湿式流量计的 CO_2 流量为 40 升（常压状态）。最后一边降温，一边缓慢减压，结果得到产物含量为 99.2% 的白色固体粉末。

实例 4：100 毫升高压釜中加入 10 毫升丙烯酸和 25 毫克 BPO 和 12 毫克 NaHSO_3 （摩尔比为 1:1.1），密闭并吹氮气 10 分钟排除残留在釜内的氧气，升温并充入 CO_2 ，等温度升到 65 $^{\circ}\text{C}$ ，压力达到 14MPa 后，搅拌反应 10 小时，打开出气阀，用高压泵注入 CO_2 ，保持压力为 13MPa，解析器温度为 65 $^{\circ}\text{C}$ ，高压釜温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ ，缓慢解析使通过湿式流量计的 CO_2 流量为 10 升（常压状态）。最后一边降温，一边缓慢减压，结果得到产物含量为 92.6% 的白色固体粉末。